

TI Maleimido derivative-containing active energy-curable coating compositions for metals

IN Sakurai, Miya; Fujimoto, Manabu; Ueda, Kiyoshi; Takayanagi, Yasuo

PA Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 22 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2001172554	A2	20010626	JP 1999-362589	19991221
PRAI	JP 1999-362589		19991221		

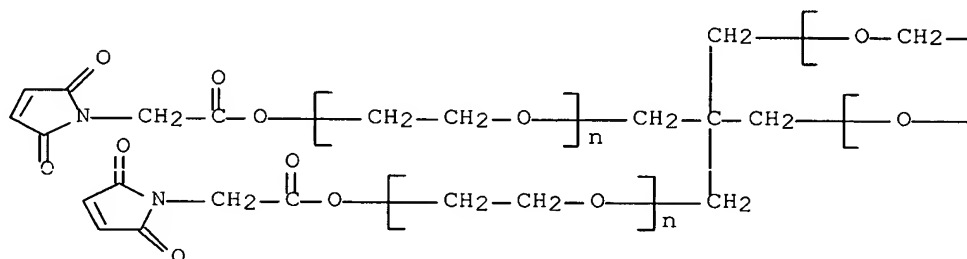
AB Title compns. contain title compns., esp. useful for soft drink cans, contain maleimides and (meth)acryloyl-contg. phosphate esters. A compn. contg. PTMG dimaleimidoacetate, Kayamer PM 2, Kayarad R 684 was coated on an Al plate, irradiated with UV, and baked at 185.degree. for 90 s to form a plate showing good adhesion initially and after retort test (130.degree. steam) and processability.

CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-hydro-.omega.-[(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-

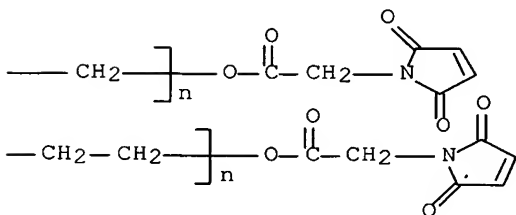
pyrrol-1-yl)acetyloxy]-, ether with 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol

(4:1) (9CI) (CA INDEX NAME)

PAGE 1-A



PAGE 1-B

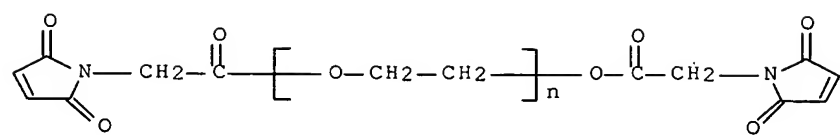


RN 270907-12-5 HCAPLUS

CN Poly(oxy-1,2-ethanediyl), .alpha.-[(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-

yl)acetyl]-.omega.-[[(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)acetyl]oxy]-

(9CI) (CA INDEX NAME)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-172554
(P2001-172554A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 D 157/00		C 0 9 D 157/00	4 C 0 6 9
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	4 J 0 1 1
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	C 4 J 0 3 8
133/00		133/00	
// C 0 7 D 207/452		C 0 7 D 207/452	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-362589

(22) 出願日 平成11年12月21日 (1999. 12. 21)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 桜井 美弥

千葉県佐倉市六崎1029-31-202

(72) 発明者 藤本 学

埼玉県浦和市南元宿2-10-1-306

(72) 発明者 上田 喜代司

千葉県佐倉市大崎台3-4-5-4-204

(72) 発明者 高柳 安男

東京都板橋区赤塚新町3-32-10-408

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化時の悪臭、硬化塗膜の黄変、硬化塗膜からの溶出物の原因となる光重合開始剤を使用せず、実用的な光強度、光照射量で硬化し、且つ、高い塗膜強度を与え、金属への密着性に優れ、更に加工性及び耐レトル性に優れた画期的な活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物を提供すること。

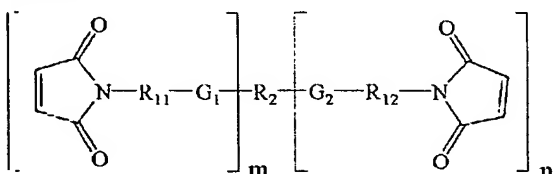
【解決手段】 マレイミド基を有する化合物及び(メタ)アクリロイル基を有するリン酸エステルを含有する活性エネルギー線硬化性金属被覆剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) マレイミド基を有する化合物及び (II) (メタ) アクリロイル基を有するリン酸エステルを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性金属被覆剤。

【請求項2】 マレイミド基を有する化合物が一般式 (1)

【化1】



(式中、m及びnは、各々独立した0～6の整数を表わすが、m+nが1～6の整数を表わす。R₁₁及びR₁₂は、各々独立して、脂肪族基又は芳香族基からなる炭化水素結合を表わす。G₁及びG₂は、各々独立して、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合又はカーボネート結合を表わす。R₂は、脂肪族基又は芳香族基からなる炭化水素鎖、脂肪族基又は芳香族基が(a) エーテル結合、(b) エステル結合、(c) ウレタン結合及び(d) カーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた数平均分子量40～100,000の(A) (ポリ) エーテル連結鎖又は(ポリ) エーテル残基、(B) (ポリ) エステル連結鎖又は(ポリ) エステル残基、(C) (ポリ) ウレタン連結鎖又は(ポリ) ウレタン残基、(D) (ポリ) カーボネート連結鎖又は(ポリ) カーボネート残基を表わす。) で表わされるマレイミド誘導体である請求項1記載の活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物。

【請求項3】 一般式(1)で表される化合物が、R₁₁及びR₁₂が直鎖アルキレン基又は分岐アルキレン基である脂肪族基、G₁及びG₂が-C(=O)-O-及び-O-C(=O)-で表わされるカルボン酸エステル結合、R₂が、①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分岐アルキレン基、③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基及び/又は④アリール基を含む繰り返し単位からなる数平均分子量100～100,000の(ポリ) エーテル連結鎖又は(ポリ) エーテル残基であるマレイミド誘導体である請求項2記載の活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物。

【請求項4】 (メタ) アクリロイル基を有するリン酸エステルが、リン酸1モルと1～2モルの水酸基を有する(メタ) アクリレートから得られる化合物である請求項1、2又は3記載の活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物。

【請求項5】 (メタ) アクリロイル基を有するリン酸エステルがリン酸1モルと1～2モルのエポキシ基を有する(メタ) アクリレートから得られる化合物である請

求項1、2又は3記載の活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物。

【請求項6】 (メタ) アクリロイル基を有するリン酸エステルが、1分子当たりnモル(但しnは2～4モル)のエポキシ基を有するポリエポキシドに、nが2の場合は1モルの(メタ) アクリル酸と0.5～1モルのリン酸を、nが3又は4の場合はn-2～n-1モルの(メタ) アクリル酸と0.5～1モルのリン酸を反応させて得られる化合物である請求項1、2又は3記載の活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化速度が速く、表面硬度に優れた硬化塗膜を与える活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物に関し、更に詳しくは、マレイミド誘導体と(メタ) アクリロイル基を有するリン酸エステルを含有し、金属への密着性が高く、加工性に優れ、塗膜からの臭気無く、あるいは少なく、とりわけ、飲料缶の塗装に有用な活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線や可視光線等により重合する光硬化性組成物は、無溶剤であり、しかも、硬化が速いという利点を有し、塗料、印刷インキ、接着剤、コーティング剤などに広く利用されている。特に、環境の保全、作業環境の改善、高速化並びに品質の向上を目指して、各分野で活性エネルギー線硬化組成物の検討が盛んに行われている。

【0003】

従来の活性エネルギー線硬化性組成物は、(メタ) アクリロイル基を反応性基としたラジカル硬化系のものやエポキシ基を反応性基としたカチオン硬化系のものが主流となっている。しかしながら、これらの反応性基は、それら単独では硬化反応を開始しないため、反応系に光重合開始剤を併用する必要がある。光重合開始剤は、光を効率的に吸収するために、一般的に芳香環を有する化合物が用いられており、配合物又は熱により、硬化物が黄変しやすい、という問題点を有している。また、光重合開始剤は、各種の活性エネルギー線硬化性モノマー及び/又はオリゴマーに溶解させて、重合反応を効率的に開始させる必要性から、通常、低分子量化合物が使用されている。低分子量の光重合開始剤は、蒸気圧が高く、常温～150℃の状態では、悪臭を発生するものが多い。活性エネルギー線の光源の一つである紫外線ランプからは、紫外線以外に赤外線も発生するため、多数の紫外線ランプを連続的に並べて照射すると、活性エネルギー線硬化性組成物が、かなり加温される結果、光重合開始剤による悪臭が発生し、作業環境が悪くなる欠点があった。

【0004】また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物から得られる硬化物中には、未反応

の光重合開始剤、あるいは、光重合開始剤の分解物が残存するため、この硬化物に光又は熱が作用した際に、硬化物が黄変したり、悪臭を発生するという問題点もあった。特に、感熱ヘッド等の高温体が接触する場合は、硬化物から悪臭の発生が顕著になる。また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物からなる硬化物は、未反応の光重合開始剤及び光重合開始剤の分解物の一部が内容物や被塗物裏面へ移行するため、食品包装材料や飲料缶の塗膜として使用するには、安全衛生上、問題があった。

【0005】これら光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化性組成物の欠点を改良するために、特開平11-124403号公報、特開平11-123304号公報、WO（国際公開特許）第9807759号公報及びWO第9939247号公報には、従来の光重合開始剤を使用せずに硬化し、マレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物が開示されている。

【0006】これらの中でも、特開平11-124403号公報及び特開平11-123304号公報に記載の活性エネルギー線硬化性組成物は、金属、特にアルミニウムに対する密着性が良好で、硬化後の塗膜の臭気が少ない。しかしながら、これらの活性エネルギー線硬化性組成物は、缶用塗料に要求される加工性とレトルト試験後の密着性が十分ではない、という問題点を有している。

【0007】一方、特開昭51-90331号公報や特開昭59-80429号公報などには、金属への密着性を改善する目的で、活性エネルギー線組成物にリン酸基を有する化合物を添加することが開示されている。これらの公報には、従来、使用されている（メタ）アクリレート誘導体に対する効果は記載されているが、前記マレイミド誘導体を含有する組成物に対する効果は開示されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、硬化時の悪臭、硬化塗膜の黄変、硬化塗膜からの溶出物の原因となる光重合開始剤を使用せず、実用的な光強度、光照射量で硬化し、且つ、高い塗膜強度を与え、金属への密着性に優れ、更に加工性及び耐レトルト性に優れた画期的な活性エネルギー線硬化性金属被覆組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、マレイミド誘導体及び（メタ）アクリロイル基を有するリン酸エステルを含有する活性エネルギー線硬化性組成物によって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(I) マレイミド基を有する化合物及び(II) (メ

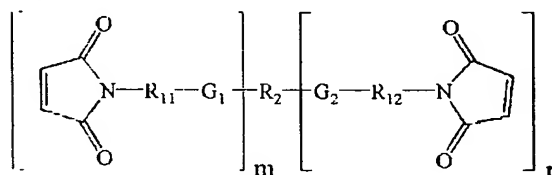
タ) アクリロイル基を有するリン酸エステルを含有する活性エネルギー線硬化性金属被覆剤を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で使用するマレイミド基を有する化合物は、活性エネルギー線の照射によって硬化する材料であって、塗料に用いることができる材料であれば、特に制限はない。そのようなマレイミド基を有する化合物の中でも、一般式(1)

【0012】

【化2】



【0013】で表わされるマレイミド誘導体が好ましい。

【0014】上記一般式(1)において、m及びnは、各々独立した0～6の整数を表わすが、m+nが1以上6以下の整数となる化合物が好ましい。

【0015】また、R₁₁及びR₁₂は、各々独立して、脂肪族基又は芳香族基からなる炭化水素結合を表わす。R₁₁及びR₁₂の具体例としては、特に制限はないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基の如き分岐アルキレン基を有するアルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、2,2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基、2-フェニルテトラエチレン基の如き主鎖又は側鎖にアリール基を有するアリールアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基、などが挙げられる。これらの中でも、被覆剤の硬化速度に優れるので、直鎖状アルキレン基及び分岐アルキレン基が特に好ましい。

【0016】G₁及びG₂は、各々独立して、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合又はカーボネート結合を表わすが、これらの中でも、被覆剤の硬化速度に優

れるので、 $-C(=O)O-$ 及び $-OC(=O)-$ で表されるカルボン酸エステル結合が特に好ましい。

【0017】 R_2 は、脂肪族基又は芳香族基からなる炭化水素鎖、または脂肪族基又は芳香族基が(a)エーテル結合、(b)エステル結合、(c)ウレタン結合及び(d)カーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた数平均分子量40~100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基、(B)(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)エステル残基、(C)(ポリ)ウレタン連結鎖又は(ポリ)ウレタン残基、又は(D)(ポリ)カーボネート連結鎖又は(ポリ)カーボネート残基を表わす。 R_2 は、これらの連結鎖が繰り返しの一単位となつて繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であっても良い。

【0018】 R_2 を表わす連結鎖又は残基を具体的に示すと、例えば、以下の(i)~(viii)などが挙げられる。

【0019】(i)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量40~100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールから構成される連結鎖又は残基：

【0020】(ii)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量40~100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールから構成される連結鎖又は残基：

【0021】(iii)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量40~100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールとジヘキサカルボン酸(以下、ポリカルボン酸と略記する)とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖又は残基：

【0022】(iv)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及びエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量40~100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールとポリカルボン酸とをエステル化して得られる末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖又は残基：

【0023】(v)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より

選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100~40,000の(ポリ)エポキシドを開環して得られる連結鎖又は残基：

【0024】(vi)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量40~100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖又は残基：

【0025】(vii)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量40~100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖又は残基：

【0026】(viii)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量40~100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールの炭酸エステルから構成される連結鎖又は残基：などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】上記の連結鎖又は残基(i)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、などが挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。

【0028】さらに、上記の連結鎖(ii)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコ

ールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基を有する化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】上記の連結鎖又は残基(ii)を構成する（ポリ）エステル（ポリ）オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類、あるいはエチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、 ϵ -カプロラクトン変性物、 γ -ブチロラクトン変性物、 δ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基を有する化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基を有する化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基を有する化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】上記の連結鎖又は残基(iii)を構成する末端がポリカルボン酸である（ポリ）カルボン酸（（ポリ）エーテル（ポリ）オール）エステルとしては、例えば、(1) コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸の如きポリカルボン酸と、(2) 上記(i)で示した（ポリ）エーテル（ポリ）オールとのエステル化で得られる末端がポリカルボン酸である（ポリ）カルボン酸（（ポリ）エーテル（ポリ）オール）エステルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0031】上記の連結鎖又は残基(iv)を構成する末端がポリカルボン酸である（ポリ）カルボン酸（（ポリ）エステル（ポリ）オール）エステルとしては、例えば、(1) コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸の如きジヘキサカルボン酸と、(2) 上記(i)に示した（ポリ）エステル（ポリ）オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である（ポリ）カルボン酸（（ポリ）エステル（ポリ）オール）エステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】上記の連結鎖又は残基(v)を構成する（ポリ）エポキシドとしては、例えば、（メチル）エピクロロヒドリンと、ビスフェノールAやビスフェノールF及びそのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；（メチル）エピクロロヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などとから合成されるエピクロロヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビフェノールなどと（メチル）エピクロロヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸又はピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの脂肪族多価アルコールや、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル（メタ）アクリレートやメチルグリシジル（メタ）アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】上記連結鎖又は残基(vi)を構成する（ポリ）エーテル（ポリ）イソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソ

シアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート化合物；2，4-トリレンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネートの2量体、2，6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1，5-ナフチレンジイソシアネート、3，3'-ジメチルピフェニル-4，4'-ジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4，4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2，4(又は2，6)ジイソシアネート、1，3-(イソシアネートメチレン)シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート、などのポリイソシアネートと、(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのウレタン化反応によって得られる(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネート、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0034】ポリイソシアネートとの反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、などが挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。

【0035】さらに、ポリイソシアネートとの反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基を有する化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】上記の連結鎖又は残基(vii)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、連結鎖(vi)で掲げたポリイソシアネートと、(ポリ)エステル(ポリ)オールとのウレタン化で得ら

れる(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネート、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0037】ポリイソシアネートとの反応に用いる(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、 ϵ -カプロラクトン変性物、 γ -ブチロラクトン変性物、 δ -バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；アジピン酸やダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールやメチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基を有する化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基を有する化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基を有する化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】上記の連結鎖又は残基(viii)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては上記(i)記載の(ポリ)エーテル(ポリ)オールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

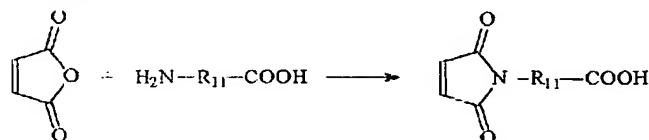
【0039】(ポリ)エーテル(ポリ)オールとの炭酸エステル化に用いられる化合物としては、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル又はフォスゲン、などが挙げられる。また、エポキシドと二酸化炭素の交互重合によってもポリカーボネート化することができるが、これらに限定されるものではない。

【0040】これらの中でも、 R_2 は、①炭素原子数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、及び/又は、③水酸基を有する炭素原子数2～24のアルキレン基を含む繰返し単位からなる数平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖であることが好ましい。

【0041】また、近年、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤において、特に紫外線硬化性インキの分野で速硬化性が要求されており、照射量が2000J/m²以下で硬化する被覆剤が求められている。その目的のためには、 R_{11} 及び R_{12} は、各々独立して、炭素原子数1～5

のアルキレン基であり、 G_1 及び G_2 は、各々独立して $-C(=O)O-$ 及び $-OC(=O)-$ で表わされるカルボン酸エステル結合であり、 R_2 が、①炭素原子数2～6の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～6の分枝アルキレン基及び、又は③水酸基を有する炭素原子数2～6のアルキレン基を含む繰り返し単位からなる数平均分子量が100～1,000の範囲にある(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基であるマレイミド誘導体を用いることか特に好ましい。

【0042】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に用いられる一般式(1)で表わされるマレイミド誘

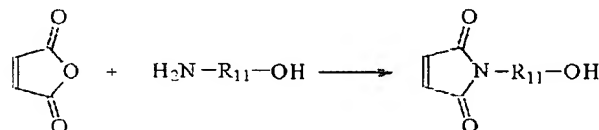


【0045】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノカルボン酸とから、公知の技術〔例えば、デー・エイチ・ライヒ(D. H. Rich)ら、「ジャーナル・オブ・メディカル・ケミストリー(Journal of Medical Chemistry)」第18巻、第1004～1010頁(1975年)参照〕を用いて合成することができる。

【0046】また、ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)は、例えば、反応式

【0047】

【化4】



【0050】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノアルコールとから、公知の技術(例えば、米国特許第2526517号明細書、特開平2-268155号公報参照)などを用いて合成することができる。

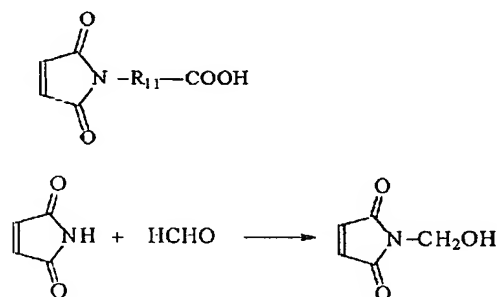
【0051】上記反応で用いられる1級アミノカルボン酸としては、例えば、アスパラギン、アラニン、 β -アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、トリプトファン、トレオニン、バリン、フェニルアラニン、ホモフェニルアラニン、 α -メチルフェニルアラニン、リジン、ロイシン、シクロロイシン、3-アミノプロピオン酸、 α -アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、2-アミノカプリル酸、3-アミノカプリル酸、6-アミノカプリル酸、8-アミノカプリル酸、2-アミノノナン酸、4-アミノノナン酸、9-アミノノナン酸、2-アミノカプリン酸、9-アミノカプリン酸、10-アミノカプリン酸、2-アミノウンデカン酸、10-アミノウンデカン酸、11-アミノウンデカン酸、2-アミノラウリン酸、11-アミノラウリン

酸、例えば、特開平11-124403号公報又は特開平11-124404号公報記載の手法により、すなわち、(a)カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-2)とから、あるいは(b)ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、カルボキシル基を有する化合物(b-2)とから、合成することができる。

【0043】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)は、例えば、反応式

【0044】

【化3】



【0048】で示されるように、マレイミドとホルムアルデヒドとから、あるいは、反応式

【0049】

【化5】

酸、12-アミノラウリン酸、2-アミノトリデカン酸、13-アミノトリデカン酸、2-アミノミスチン酸、14-アミノミスチン酸、2-アミノペンタデカン酸、15-アミノペンタデカン酸、2-アミノパルミチン酸、16-アミノパルミチン酸、2-アミノヘプタデカン酸、17-アミノヘプタデカン酸、2-アミノステアリン酸、18-アミノステアリン酸、2-アミノエイコサノン酸、20-アミノエイコサノン酸、アミノシクロヘキサンカルボン酸、アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-3-プロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、などが挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノカルボン酸であれば、いずれも使用できる。また、ピロリドン、 δ -バレロラクトム、 ϵ -カプロラクトムの如きラクタム類を使用することもできる。

【0052】上記反応で用いられる1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-

アミノ-3-フェニル-1-ブタノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、(1-アミノシクロペンタン)メタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノ-1-ヘプタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、4-アミノ-1-ヒペラジンエタノール、2-アミノ-1-フェニルエタノール、2-アミノ-3-フェニル-1-ブタノール、1-アミノメチル-1-シクロヘキサノール、アミノトリメチルシクロヘキサノール、などが挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノアルコールであれば、いずれも使用できる。

【0053】カルボキシル基と反応する化合物(a-2)としては、例えば、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリアル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及び/又はエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100~1,000,000の2~6官能のポリオール又はポリエポキシド、などが挙げられる。

【0054】ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)としては、例えば、(b-2-1)直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基、アリアル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及び/又はエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100~1,000,000の1分子中に2~6個のカルボキシル基、エーテル結合及び/又はエステル結合を有するジ~ヘキサ-カルボン酸、(b-2-2)(ポリ)イソシアネート、又は(b-2-3)炭酸エステル、ホスゲンなどが挙げられる。

【0055】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-2)の一つであるポリオールとの反応は、特に限定されないが、公知の技術[例えば、シー・イー・リッヒベルグ(C. E. Rehberg)ら、「オーガニック・シンセシス・コレクション・ボリューム(Org. Synth. Collective Volume)」第III巻、第46頁(1955年)参照]を用いて、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0056】この反応は、常圧又は減圧下で、室温~150℃の温度範囲で脱水しながら行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、硫酸、燐酸、メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、強酸性陽イオン交換樹脂の如きの酸触媒、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して0.01~10重量%の範囲が好ましい。

【0057】また、この反応は、反応溶剤として、水と共沸する有機溶剤を用いることができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、酢酸ブチル、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、などが挙げられる。

【0058】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(a-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(a-2)の一つであるポリエポキシドとの反応は、特に限定されないが、公知の技術[例えば、特開平4-228529号公報参照]を用いて、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0059】この反応は、室温~150℃の温度範囲で行ない、触媒を使用することが望ましい。触媒としては、例えば、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類、テトラメチルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミドの如き4級アンモニウム塩；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、トリブチルアミンの如きアミン類；トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンの如きホスフィン類、ジブチル錫ラウレート、の如きラウリン酸エステル類；酢酸カリウム、第3リン酸カリウム、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウムの如き塩基性アルカリ金属塩類；ナトリウムメチラート、カリウムエチラートの如きアルカリ金属アルコラート類や陰イオン交換樹脂、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して10~10,000ppmの範囲が好ましい。

【0060】また、この反応では、反応溶剤として各種活性水素を含有しない有機溶剤を使用することができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン、クメン、キシレンの如き芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン類；ギ酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルの如きエステル類、などが挙げられる。

【0061】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)の一つであるカルボキシル基を有する化合物(b-2-1)との反応は、特に限定されないが、公知の技術[例えば、シー・イー・リッヒベルグ(C. E. Rehberg)、「オーガニック・シンセシス・コレクション・ボリューム(Org. Synth. Collective Volume)」第III巻、第46頁(1955年)参照]を用いて、前記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0062】この反応は、常圧又は減圧下で、室温~150℃の温度範囲で脱水しながら行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、硫酸、燐酸、メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、強酸性陽イオン交換樹脂の如き酸触媒、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して

0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0063】この際、反応溶剤として、水と共沸する有機溶剤を用いることができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼン、酢酸ブチル、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、などが挙げられる。

【0064】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)の一つである(ポリ)イソシアネート(b-2-2)との反応は、特に限定されないが、公知のウレタン化反応によって、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0065】この反応は、窒素雰囲気下、例えば、室温～90℃の温度範囲で行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート、などの有機チタン化合物、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート、などの有機錫化合物、ヨウ化第一錫等を用いることができる。触媒の添加量は、全仕込量に対して10～10,000ppmの範囲が好ましい。

【0066】この反応では、反応溶剤として各種活性水素を含有しない有機溶剤を使用することができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン、クメン、キシレンの如き芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン類；ギ酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルの如きエステル類が挙げられる。

【0067】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(b-1)と、ヒドロキシル基と反応する化合物(b-2)の一つである炭酸エステル(b-2-3)との反応は、特に限定されないが、公知のエステル交換反応によって、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0068】この反応は、常圧又は減圧下で、室温～150℃の温度範囲で生成するアルコールを留去しながら行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、硫酸、燐酸、メタスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、強酸性陽イオン交換樹脂の如き酸触媒、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート、などの有機チタン化合物；オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート、などの有機錫化合物；アルミニウムトリイソプロポキシドの如きアルミニウムアルコキシド、などが挙げられる。触媒の添加量は、全仕込量に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0069】この際、反応溶剤はなくてもよいが、生成するアルコールと共沸する有機溶剤を用いることができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、

ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸ブチル、酢酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、などが挙げられる。

【0070】また、上記いずれの反応においても、マレイミド基のラジカル重合を抑制する目的で、ラジカル重合禁止剤を使用することが望ましい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、メトキノン、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、カテコール、tert-ブチルカテコールの如きフェノール系化合物；フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミンの如きアミン類；ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅の如き銅錯体、などが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独で用いることも、2種以上の併用して用いることもできる。重合禁止剤の添加量は、全仕込量に対して10～10,000ppmの範囲が好ましい。

【0071】カルボキシル基と反応する化合物(a-2)として使用するポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；

【0072】エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル反応化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル反応化物である芳香族ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基を有する化合物；上記の多価水酸基を有する化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基を有する化合物；上記の多価水酸基を有する化合物と、フマル

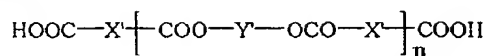
酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基を有する化合物；グリセリンの如き多価水酸基を有する化合物と、動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基を有する化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、一分子中に2～6個の水酸基を有するポリオールであれば、いずれも使用することができる。

【0073】カルボキシル基と反応する化合物(a-2)として使用するポリエポキシドとしては、例えば、(メチル)エピクロロヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；(メチル)エピクロロヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビスフェノールなどと(メチル)エピクロロヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどの脂肪族多価アルコール、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸の如きカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられる。

【0074】カルボキシル基を有する化合物(b-2-1)として使用する1分子中に2～6個のカルボキシル基、エーテル結合及びエステル結合を有するジ～ヘキサカルボン酸としては、例えば、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸の如きジカルボン酸、又は上記ジカルボン酸と、上記ポリオールとをエステル化して得られる一般式(2)

【0075】

【化6】

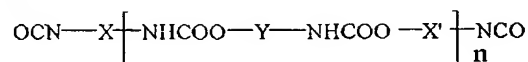


【0076】(式中、X' はジカルボン酸残基、Y' はポリオール残基を表わし、nは1～5の整数を表わす。)で表わされるポリカルボン酸、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0077】(ポリ)イソシアネート化合物(b-2-2)としては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの2量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4(又は2, 6)ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート化合物；1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；上記ポリイソシアネートとポリオールから得られる一般式(3)

【0078】

【化7】



【0079】(式中、Xはポリイソシアネート残基、Yはポリオール残基を表わし、nは1～5の整数を表わす。)で表わされる末端イソシアネート化合物、などが挙げられる。

【0080】また、上記反応で使用するポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カ

プロラクトン変性物、 γ -ブチロラクトン変性物、 δ -バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；

【0081】アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタジオールの如きポリオールとの反応物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールの如きポリオールとの反応物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類、アクリルポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基を有する化合物；上記の多価水酸基を有する化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基を有する化合物；上記の多価水酸基を有する化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、などのジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基を有する化合物；グリセリン、などの多価水酸基を有する化合物と動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリド、などの多価水酸基を有する化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、2～6官能のポリオールであれば、いずれも使用できる。

【0082】炭酸エステル(b-2-3)としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、などが挙げられる。なお、炭酸エステル(b-2-3)として、フォスゲン、クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸エチル等を使用することもできる。

【0083】以上、説明した製法により、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に用いられる一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を得ることができるが、本発明に用いるマレイミド誘導体の製法は、これらに限定されるものではない。

【0084】本発明で使用する(メタ)アクリロイル基を有するリン酸エステルは、(c) 1モルのリン酸と1～2モルの水酸基を有する(メタ)アクリレートから得られる化合物、(d) 1モルのリン酸と1～2モルのエポキシ基を有する(メタ)アクリレートから得られる化合物、(e) ポリエポキシドに、(メタ)アクリル酸とリン酸を反応させて得られる化合物に大別できる。

【0085】ここで言うリン酸はオルトリン酸であり、これは純結晶形態あるいは水和物の形態で用いることができる。また、ピロリン酸のような縮合物も使用できる。リン酸は濃リン酸と呼ばれている通常の市販形態、

つまり約80～90重量%水溶液を使用するのが好ましい。

【0086】1モルのリン酸と1～2モルの水酸基を有する(メタ)アクリレートから得られる化合物(c)は、例えば、米国特許第3,855,364号明細書等に記載の手法を用いて合成することができる。

【0087】水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート；グリセロールのモノ、ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのモノ、ジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタ(メタ)アクリレートの如きトリオールテトラオール、ペンタオール、ヘキサオール等の1個以上の水酸基が未反応のまま残された1級水酸基を有する(メタ)アクリレート、などが挙げられる。

【0088】また、エピクロルヒドリン変性ビスフェノールAやエピクロルヒドリン変性ヘキサジオール等のエポキシ基を(メタ)アクリル酸で開環させて得られる2級水酸基を有するエポキシ(メタ)アクリレート類を使用することもできる。

【0089】リン酸1モルと1～2モルのエポキシ基を有する(メタ)アクリレートから得られる化合物(d)は、例えば、米国特許第4,164,487号明細書や米国特許第4,289,812号明細書等に記載の方法を用いて合成することができる。

【0090】エポキシ基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート；ダイセル化学社製シクロマーM100やシクロマーA100の如き脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレート、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0091】ポリエポキシドに、(メタ)アクリル酸とリン酸を反応させて得られる化合物(e)は、例えば、特開昭59-80429号公報、特開平10-45773号公報等に記載の方法を用いて合成することができる。

【0092】ポリエポキシドとしては、1分子当たり2以上4以下のエポキシ基を有する化合物が使用でき、ポリエポキシドが1分子当たり2個のエポキシ基を有する場合、1モルの(メタ)アクリル酸と0.5～1モルのリン酸を反応させて得られる化合物が、ポリエポキシドが1分子当たり3個のエポキシ基を有する場合、1～2モルの(メタ)アクリル酸と1モルのリン酸を反応させて得られる化合物が、ポリエポキシドが1分子当たり4個のエポキシ基を有する場合、2～3モルの(メタ)アクリル酸と1モルのリン酸を反応させて得られる化合物

が好適に使用できる。

【0093】そのようなポリエポキシド化合物としては、例えば、1分子当たり2個以上4個以下のエポキシ基を有する芳香族あるいは脂肪族ポリオールグリシジルポリエーテル、又は、1分子当たり2個以上4個以下のエポキシ基を有する脂環式ポリエポキシド、などが挙げられる。

【0094】1分子当たり2個以上4個以下のエポキシ基を有する芳香族あるいは脂肪族ポリオールグリシジルポリエーテルは、1分子当たり2個以上4個以下の水酸基を有する芳香族あるいは脂肪族ポリオールとエピクロロヒドリンとを、例えば、米国特許第2,801,227号明細書あるいは米国特許第2,615,007号明細書に記載の方法に従って合成することができる。

【0095】1分子当たり2個以上4個以下の水酸基を有する芳香族ポリオールとしては、例えば、レスルシノール、ヒドロキノ、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、p、p'-ジヒドロキシベンゾフェノン、p、p'-ジヒドロキシビフェニル、p、p'-ジヒドロキシジフェニルエタン、ビス(2-ヒドロキシナフチルメタン)、1,5-ジヒドロキシナフタ

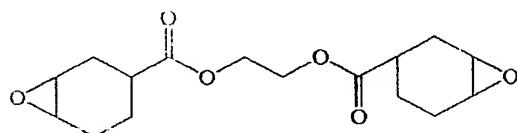
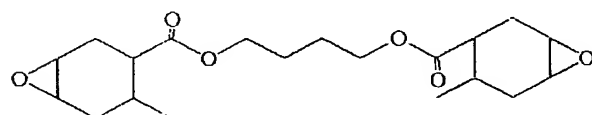
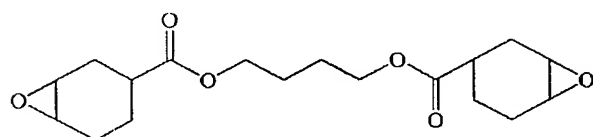
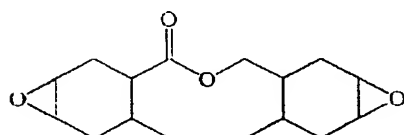
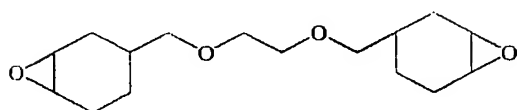
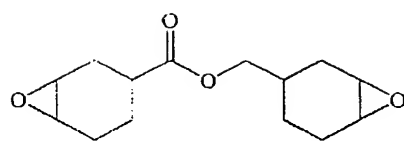
レン、フロログルシノール、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0096】1分子当たり2個以上4個以下の水酸基を有する脂肪族ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、1,3-シクロペンタンジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如き多価アルコール類；上記多価アルコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、カプロラクトン変性物の如き多価アルコール類の各種変性物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0097】1分子当たり2個以上4個以下のエポキシ基を有する脂環式ポリエポキシドとしては、例えば、下記に示される化合物が例示できる。

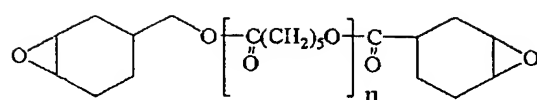
【0098】

【化8】

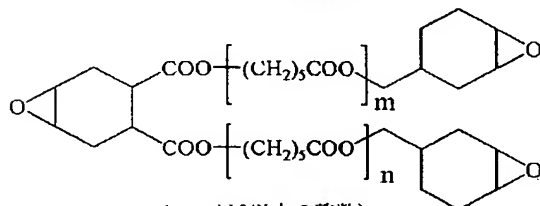


【0099】

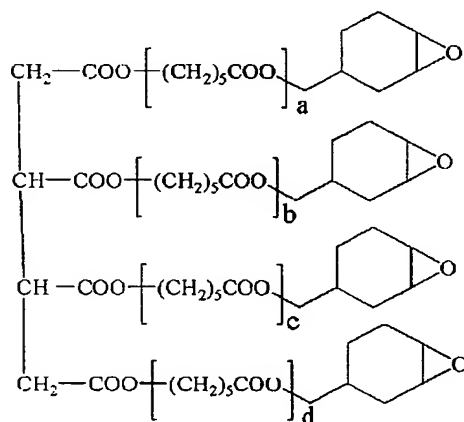
【化9】



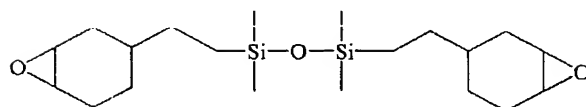
(nは1以上の整数)



(m, nは0以上の整数)



(a, b, c, dは0以上の整数)



【0100】1分子当たり2個以上4個以下のエポキシ基を有する脂環式ポリエポキシドの市販品としては、例えば、「UVR-6110」、「UVR-6199」（以上、ユニオンカーバイド社製）、「セロキサイド2021」、「セロキサイド2081」、「セロキサイド2083」、「セロキサイド2085」、「エボリードGT-302」、「エボリードGT-303」、「エボリードGT-401」、「エボリードGT-402」、「ETHB」、「CHXO」（以上、ダイセル化学社製）、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0101】以上のマレイミド基を有する化合物と（メタ）アクリロイル基を有するリン酸エステルとの配合割合に特に制限はないが、好ましくは、両者の合計量100重量部に対し、マレイミド基を有する化合物が50～99.9重量部の範囲で、かつ、（メタ）アクリロイル基を有するリン酸エステルが0.1～50重量部の範囲が好ましく、硬化速度と密着性のバランス面から、マレ

イミド基を有する化合物が70～99.9重量部の範囲で、かつ、（メタ）アクリロイル基を有するリン酸エステルが0.1～30重量部の範囲が特に好ましい。

【0102】また、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤には、上記した2種類の必須成分の他に、種々の硬化性化合物を併用することもできる。そのような硬化性化合物としては、アクリレート誘導体、ビニルエーテル、アクリルアミド誘導体、不飽和ポリエステル、スチレン誘導体、カルボン酸ビニル誘導体、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0103】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能な（メタ）アクリレート誘導体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、脂環式変性ネオペンチルグリコール（メタ）アクリレート（日本化薬株式会社製の「カヤラッドR-629」又は

「カヤラッドR-644」)、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートの如き単官能(メタ)アクリレート類;ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート(日本化薬株式会社製の「MANDA」)、脂環式変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート(日本化薬株式会社製の「カヤラッドR-604」)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートの如き多官能アクリレート類;

【0104】上記(メタ)アクリレートのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、カプロラクトン変性物;(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ヘキサンジオールの如きジオール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き多塩基酸からなるポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート類;イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とポリエチレングリコールの如きポリオール化合物とを反応させ得られるポリイソシアネート化合物に、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの如き水酸基を有するアクリレート類を反応させ得られるウレタンアクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0105】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能なビニルエーテル誘導体としては、例えば、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等の単官能ビニルエーテル類;トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0106】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能な(メタ)アクリルアミド誘導体としては、例えば、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミドの如き単官能(メタ)アクリルアミド類、メチレンビス(メタ)アクリルアミドの如き多官能(メタ)アクリルアミド類、などが挙げられる。

【0107】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能な不飽和ポリエステルとしては、例えば、

ジメチルマレート、ジエチルマレートの如きマレイン酸エステル類、ジメチルフマレート、ジエチルフマレートの如きフマル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸の如き多価不飽和カルボン酸と多価アルコールとのエステル化反応物、などが挙げられる。

【0108】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能なスチレン誘導体としては、例えば、スチレン、ジビニルスチレン、などが挙げられる。

【0109】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能なカルボン酸ビニル誘導体としては、例えば、酢酸ビニル、ケイ皮酸ビニル、などが挙げられる。

【0110】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能な硬化性化合物は、上記した化合物に限定されるものではなく、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体のマレイミド基と共重合性を有する化合物であれば、その1種類又は複数種の化合物を、特に制限なく、併用することができる。

【0111】この場合の併用割合は、特に制限はないが、被覆剤100重量部に対し、マレイミド基を有する化合物が10重量部以上、(メタ)アクリロイル基を有するリン酸エステルが0.1重量部~50重量部、併用する硬化性化合物が89.9重量部以下が好ましく、硬化速度と密着性のバランス面から、被覆剤100重量部に対し、マレイミド基を有する化合物が30重量部以上、(メタ)アクリロイル基を有するリン酸エステルが0.1~30重量部、併用する硬化性化合物が69.9重量部以下であることが特に好ましい。

【0112】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、200~400nmに固有の分光感度を有しており、光重合開始剤不存在下に、波長180~500nmの紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることができ、とりわけ、254nm、308nm、313nm、365nmの波長の光が、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤の硬化に有効である。

【0113】また、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、紫外線以外のエネルギー線の照射によって、あるいは熱によっても硬化させることができる。

【0114】さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、空気中及び/又は不活性ガス中のいずれにおいても硬化させることができる。

【0115】波長180~500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光、などが挙げられる。

【0116】また、必要に応じて、紫外線照射した後に加熱し、硬化反応を促進させることもできる。これにより、表面硬度、密着性等の塗膜物性をより向上すること

ができる。

【0117】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、光重合開始剤不存在下に、紫外線又は可視光線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、公知慣用の光重合開始剤を添加して硬化させることもできる。光重合開始剤としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別できる。

【0118】分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

【0119】一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、 α -ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(4-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、などが挙げられる。

【0120】光重合開始剤を使用する場合の配合量は、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤100重量部に対して、0.01~10.00重量%の範囲が好ましい。

【0121】また、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、紫外線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、光増感剤を併用することもできる。

【0122】そのような光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメ

チルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルの如きアミン類が挙げられる。

【0123】光増感剤を使用する場合の配合量は、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤100重量部中0.01~10.00重量%の範囲が好ましい。

【0124】さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤には、用途に応じて、非反応性化合物、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料などを適宜併用することもできる。

【0125】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能な非反応性化合物は、反応性が低い、あるいは反応性がなく、液状もしくは固体状のオリゴマーや樹脂であり、そのような非反応性化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、エポキシ樹脂、液状ポリブタジエン、液状ポリブタジエン誘導体、液状クロロプレン、液状ポリペンタジエン、ジシクロペンタジエン誘導体、飽和ポリエステルオリゴマー、ポリエーテルオリゴマー、液状ポリアミド、ポリイソシアネートオリゴマー、キシレン樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、ロジン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリサルファイド系オリゴマー、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0126】無機充填剤及び有機充填剤は、一般的に、強度、クッション性、滑り性などの機械的特性の向上のために用いられる。

【0127】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能な無機充填剤としては、公知慣用のもの、例えば、二酸化珪素、酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、カオリンクレー、焼成クレー、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、ガラス、雲母、硝酸バリウム、アルミナホワイト、ゼオライト、シリカバルーン、ガラスバルーン、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの無機充填剤には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤などを添加、反応させるなどの方法により、ハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基の官能基を持たせることもできる。

【0128】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能な有機充填剤としては、公知慣用の、例えば、ベンゾグアナミン樹脂、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリスチレン、架橋ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル共重合体、架橋アク

リル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6/66、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの有機充填剤には、上述の樹脂に、ハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基などの官能基を持たせることもできる。

【0129】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能なカップリング剤としては、公知慣用のものであれば特に制限はないが、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又は γ -クロロプロピルトリメトキシシランの如きシランカップリング剤；テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネートの如きチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、の如きアルミニウム系カップリング剤；アセチルアセトン・ジルコニウム錯体の如きジルコニウム系カップリング剤、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0130】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤に併用可能な粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料及び染料は、公知慣用のものであれば如何なるものも、その硬化性、塗料特性を損なわない範囲で、特に制限無く使用することができる。

【0131】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤を得るには、上記した各成分を混合すればよく、混合の順序や方法は特に限定されない。

【0132】また、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、実質的には溶剤を必要としないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルの如き酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素などその他の一般によく用いられる有機溶剤によって本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤を希釈して使用することも可能である。

【0133】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、アルミニウム、鉄、銅の如き金属表面を被覆するための材料として有用である。本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、光硬化の際に、光重合開始剤を併用することなく硬化塗膜などを形成できる。従って、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤を使用することにより、従来の光重合開始剤が原因で発生していた硬化時の悪臭、硬化塗膜の黄変、悪臭がなく、且つ硬化塗膜からの抽出物を低下させることができるため、とりわけ、消費者が直接、手に触れる飲料缶、食品缶、化粧品缶等のベースコート、トップクリアコート、内面コート、缶蓋用コート等の製缶被覆剤の用途に有用である。特に、加工性、加工後のレトルト耐性等の高い性能

が要求される飲料缶の塗工に好適に用いられる。

【0134】缶の材質としては、アルミ缶、スチール缶、ブリキ缶、などが挙げられ、缶の種類としては、2ピース缶、3ピース缶、缶蓋、などが挙げられるが、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、缶の材質、種類に制限無く使用できる。

【0135】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、それぞれ、「重量部」及び「重量%」を表わすものとする。

【0136】(合成例1) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、6-アミノカプロン酸65.5g及び酢酸400mlを仕込み、室温にて攪拌しながら、無水マレイン酸49.0g及び酢酸300mlからなる溶液を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を続けた後、反応を終了させた。生じた沈殿をろ取し、メタノールから再結晶させてN-カプロン酸マレアミン酸111gを得た。

【0137】次に、ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、N-カプロン酸マレアミン酸45.8g、トリエチルアミン40.4g及びトルエン500mlを仕込み、生成する水を除去しながら、還流温度で1時間反応を続けた。反応混合物からトルエンを留去して得た残留物に、0.1N塩酸を加えてpH2に調整した後、酢酸エチル100mlで3回抽出した。有機相を分離し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、酢酸エチルを減圧留去して得た粗生成物を水から再結晶させてマレイミドカプロン酸の淡黄色結晶19gを得た。

【0138】<マレイミドカプロン酸の物性値>

$^1\text{H-NMR}$ (核磁気共鳴スペクトル) (400MHz, ジメチルスルホキシド(DMSO)-d₆): 12.1ppm (s, 1H, COOH)、7.0ppm (s, 2H, -C=C-), 3.4ppm (t, 2H, -CH₂-), 2.1ppm (t, 2H, -CH₂-), 1.5ppm (m, 6H, -CH₂CH₂CH₂-)

【0139】IR (赤外線吸収スペクトル): 3170cm⁻¹ (-COOH)、1710cm⁻¹ (C=O)、830cm⁻¹、696cm⁻¹ (-C=C-)

【0140】元素分析 (CHN):

計算値: C 56.8%, H 6.16%, N 6.30%
分析値: C 56.8%, H 6.20%, N 6.50%

【0141】(合成例2) 合成例1において、6-アミノカプロン酸65.5gに代えて、グリシン37.5gを用いた以外は、合成例1と同様にして合成を行ない、得られた粗生成物を容積比で水:メタノール=3:7の混合溶媒から再結晶させて精製してマレイミド酢酸11

gを得た。

【0142】＜マレイミド酢酸の物性値＞

^1H NMR (300MHz, DMSO- d_6): 7.0ppm (s, 2H, $-\text{C}=\text{C}-$), 4.1ppm (s, 2H, $-\text{CH}_2-$)

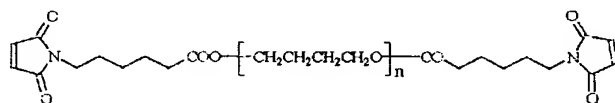
【0143】IR: 3170 cm^{-1} ($-\text{COOH}$), 1750 cm^{-1} , 1719 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 831 cm^{-1} , 696 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$)

【0144】元素分析 (CHN):

計算値; C46.5%, H3.87%, N9.03%

分析値; C46.2%, H4.05%, N8.70%

【0145】(合成例3) ディーンスターク型分留器を備えた容量200mlのナス型フラスコに、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール(保土谷化



【0147】で表わされるマレイミド誘導体Aの淡黄色液体18gを得た。

【0148】＜マレイミド誘導体Aの物性値＞

IR: 1733 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 830 cm^{-1} , 696 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)

【0149】 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3):

6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.1ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$], 3.5ppm (t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.3~3.5ppm (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.3ppm (t, 4H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$), 1.5~1.7ppm (m, $-\text{CH}_2-$)

【0150】 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3): 173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$], 171ppm ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), 134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 69.1~70.8ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), 37.5ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 33.6ppm ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 34.0ppm (m, 24.3ppm, 23.0ppm ($-\text{CH}_2-$),

【0151】元素分析 (CHN):

計算値; C63.6%, H10.9%, N2.0%

分析値; C64.5%, H9.70%, N2.0%

【0152】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量1,400、重量平均分子量3,400

【0153】(合成例4) 合成例3において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール(デュボン社製の「TERATHANE 250」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量440、重量平均分子量470)15gを用い、かつ、マレイミドカプロン酸9.8に代えて、マレイミド酢酸19.5g用いた以外は、合成例3と同様にして、式(5)

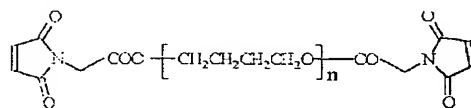
学株式会社製の「PTGL1000」、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(以下、GPCと略記する。)によるポリスチレン換算値: 数平均分子量2,100、重量平均分子量5,000)20g、合成例1で得たマレイミドカプロン酸9.8g、p-トルエンスルホン酸1.2g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.06g及びトルエン15mlを仕込み、32kPa(240torr)、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物をトルエン200mlに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで1回洗浄した。有機相を濃縮して式(4)

【0146】

【化10】

【0154】

【化11】



【0155】で表わされるマレイミド誘導体Bの淡黄色液体23gを得た。

【0156】＜マレイミド誘導体Bの物性値＞IR: 1733 cm^{-1} , 1706 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 830 cm^{-1} , 696 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)

【0157】 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3):

6.9ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.3ppm (s, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 4.2ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$], 3.4~3.5ppm (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) 1.6~1.7ppm (m, $-\text{CH}_2-$)

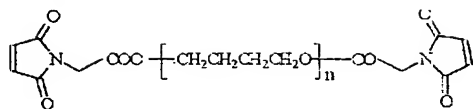
【0158】 ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): 170ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$], 167ppm [$\text{N}-\text{C}=\text{O}$], 135ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 65.7ppm, 70~70.7ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), 38.7ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 25.4~26.5ppm ($-\text{CH}_2-$)

【0159】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量850、重量平均分子量920

【0160】(合成例5) 合成例4において、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量300のポリエチレングリコール(三洋化成工業株式会社製の「PEG-300」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量560、重量平均分子量590)18gを用いた以外は、合成例4と同様にして、式(6)

【0161】

【化12】



【0162】で表わされるマレイミド誘導体Cの淡黄色液体22gを得た。

【0163】＜マレイミド誘導体Cの物性値＞

IR: 1733 cm^{-1} 、1706 cm^{-1} (C=O)、830 cm^{-1} 、696 cm^{-1} (C=C)

【0164】 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3):

6.9ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.3ppm

[m, 8H, $\text{N}-\text{CH}_2-$, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$]、3.6~3.7ppm (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$)

【0165】 ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): 1

70ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$]、167ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]

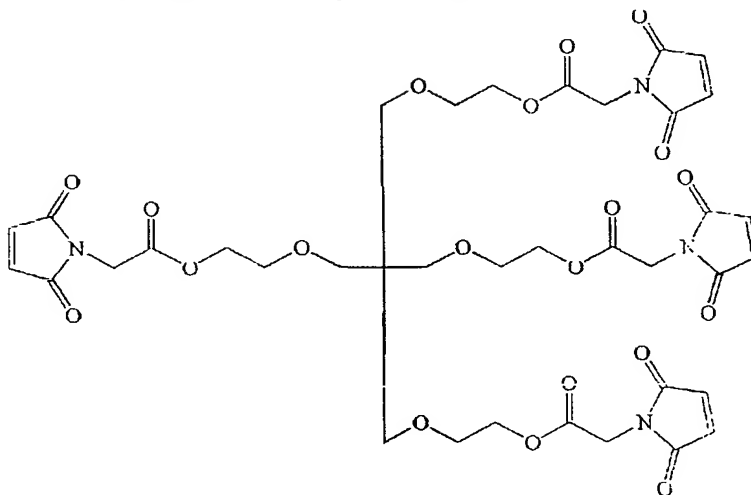
135ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、61.7~72.6ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)、38.6ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$)

【0166】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量1,100、重量平均分子量1,180

【0167】(合成例6) 合成例3において、数平均分子量1,000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、ペンタエリスリトールのテトラ(エチレンオキシド)変性物(日本乳化剤株式会社製の「PNT-40」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量490、重量平均分子量530)3.4gを用い、かつ、マレイミドカブロン酸9.8gに代えて、マレイミド酢酸17gを用いた以外は、合成例3と同様にし、式(7)

【0168】

【化13】



【0169】で表わされるマレイミド誘導体Dの淡黄色液体12gを得た。

【0170】＜マレイミド誘導体Dの物性値＞

IR: 1732 cm^{-1} 、1706 cm^{-1} (C=O)、830 cm^{-1} 、696 cm^{-1} (C=C)

【0171】 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3):

6.8ppm (s, 8H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.1~

4.3ppm [m, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{N}-\text{CH}_2-$]、3.4~3.8ppm (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$)

【0172】 ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): 1

69ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$]、167ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]、134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、63.3~70.9ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$)、38.6ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$)

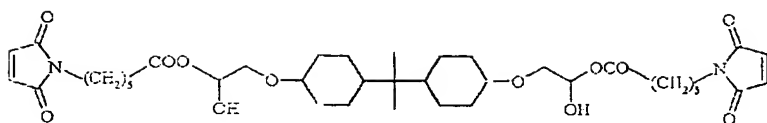
【0173】GPCによる分子量分布分析結果(ポリス

チレン換算): 数平均分子量1,000、重量平均分子量1,110

【0174】(合成例7) 冷却管及び攪拌機を備えた容量100mlの3つ口フラスコに、水添ビスフェノールAエピクロルヒドリン付加物(新日本理化(株)製の「HBE-100」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量360、重量平均分子量390)23.8g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.10g及び2-メチルイミダゾール0.02gを仕込み、窒素気流下90℃にて攪拌しながら、マレイミドカブロン酸29.5gを3時間かけて添加した。4時間後、酸価がほぼ0になった時点で反応を終了させて、式(8)

【0175】

【化14】



【0176】で表わされるマレイミド誘導体Eの黄色液体50gを得た。

【0177】＜マレイミド誘導体Eの物性値＞

IR: 3460cm^{-1} (OH)、 1705cm^{-1} (C=O)、 834cm^{-1} 、 696cm^{-1} (C=C)

【0178】 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、5.3ppm [s, 2H, $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{CH}-$]、4.2ppm (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}-$)、4.0ppm (s, 2H, $-\text{O}-\text{H}$)、3.5~3.8ppm (m, $\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{N}-\text{CH}_2-$)、2.3ppm [t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$]、1.6~1.7ppm (m, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$)、1.2~1.3ppm (m, $-\text{CH}_2-$)、0.7ppm (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

【0179】 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): 173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$]、171ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]、134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、79.2ppm [$-(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{CH}-$]、65.6ppm、68.8ppm、69.0ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}-$)、37.6ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$)、33.9ppm [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})$]、32.6~24.4ppm ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$)、20.6ppm ($-\text{CH}_3$)

【0180】元素分析 (CHN):

計算値: C63.8%, H6.27%, N3.81%

分析値: C65.3%, H6.58%, N3.34%

【0181】GPC (ポリスチレン換算): 数平均分子量780、重量平均分子量850

【0182】(合成例8) 特開昭59-80429号公報の実施例に従って、容量1Lの4ツ口フラスコに、エポキシ当量178のビスフェノールAジグリシジルエーテル336.6gを加え、 104°C に加温し、同温でアクリル酸68g、クロム金属錯体0.61g及びヒドロキノン0.3gを1時間かけて添加した。添加終了後、反応混合物を 110°C で更に3時間攪拌して、エポキシ当量494のエポキシアクリレートを得た。

【0183】次に、反応混合物に、エトキシエトキシエチルアクリレート111gを加え、 49°C に冷却し、同温でリン酸水溶液(8%リン酸水溶液47.1gに水7.3gを加えたもの)を1時間かけて添加したところ、内溶液の温度が 97°C に上昇した。同温で1時間攪拌した後、反応を終了させて、酸価62のアクリロイル基を有するリン酸エステル化合物Fを得た。

【0184】(実施例1) 合成例4で得た式(5)で表わされるマレイミド誘導体B 50部、2-ヒドロキシエチルアクリレート1.5モル、リン酸1モルのエステル化物(日本化薬株式会社製の「カヤマーPM-2」)

1部及びジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬株式会社製の「カヤラッドR-684」)50部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(A-1)を得た。米国ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ社製のデジタルE型粘度計DV-E+を用いて、この被覆剤の粘度を測定したところ500mPa sであった。

【0185】(実施例2) 合成例4で得た式(5)で表わされるマレイミド誘導体B 60部、日本化薬株式会社製カヤマーPM-20.3部及びヒドロキシビバリン酸エステル変性ネオペンチルグリコールジアクリレート(日本化薬株式会社製の「カヤラッドMANDA」)40部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(A-2)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ、290mPa sであった。

【0186】(実施例3) 合成例4で得た式(5)で表わされるマレイミド誘導体B 60部、合成例8で得たアクリロイル基を有するリン酸エステル10部及びポリエチレングリコール200ジアクリレート(東亜合成株式会社製の「アロニックスM-240」)30部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(A-3)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ300mPa sであった。

【0187】(実施例4) 合成例5で得た式(6)で表わされるマレイミド誘導体C 60部、リン酸1モルのエステル化物(日本化薬株式会社製の「カヤマーPM-2」)0.3部及びヒドロキシビバリン酸エステル変性ネオペンチルグリコールジアクリレート(日本化薬株式会社製の「カヤラッドMANDA」)40部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(A-4)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ360mPa sであった。

【0188】(実施例5) 合成例3で得た式(4)で表わされるマレイミド誘導体A 60部、リン酸1モルのエステル化物(日本化薬株式会社製の「カヤマーPM-2」)2部及びポリエチレンアクリレート(東亜合成株式会社製の「アロニックスM-9050」)40部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(A-5)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ2,000mPa sであった。

【0189】(実施例6) 合成例6で得た式(7)で表わされるマレイミド誘導体D 60部、リン酸1モルのエステル化物(日本化薬株式会社製の「カヤマーPM-2」)3部及びトリプロピレングリコールジアクリレート(化薬サートマー株式会社製の「KS-TPGD A」)40部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属

被覆剤(A-6)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ1,200mPa sであった。

【0190】(実施例7)合成例7で得た式(8)で表わされるマレイミド誘導体E 60部、リン酸1モルのエステル化物(日本化薬株式会社製の「カヤマーPM-2」)1部及び脂環式変性ネオペンチルグリコールジアクリレート(日本化薬株式会社製の「カヤラッドR-604」)40部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(A-7)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ5,500mPa sであった。

【0191】(実施例8)合成例4で得た式(5)で表わされるマレイミド誘導体B 75部、リン酸1モルのエステル化物(日本化薬株式会社製の「カヤマーPM-2」)1部及びトリエチレングリコールジビニルエーテル(ISP社製の「DVE-3」)25部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(A-8)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ110mPa sであった。

【0192】(比較例1)合成例4で得た式(5)で表わされるマレイミド誘導体B 50部及びジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬株式会社製の「カヤラッドR-684」)50部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(B-1)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ500mPa sであった。

【0193】(比較例2)合成例3で得た式(4)で表わされるマレイミド誘導体A 60部及びポリエステルアクリレート(東亜合成株式会社製の「アロニックスM-9050」)40部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(B-2)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ2,000mPa sであった。

【0194】(比較例3)合成例4で得た式(5)で表わされるマレイミド誘導体B 75部及びトリエチレングリコールジビニルエーテル(ISP社製の「DVE-3」)25部を混合して、活性エネルギー線硬化性金属被覆剤(B-3)を得た。実施例1と同様にして、この被覆剤の粘度を測定したところ110mPa sであった。

【0195】(試験方法)以上の各実施例および比較例で得たそれぞれの金属被覆剤を各々バーコート#7或いは#10を用いて、硬化後の膜厚が10μmになるように厚さ約120μmのアルミニウム板上に塗布した。

【0196】次いで、120W/cm高圧水銀ランプ(ア

イ・グラフィックス株式会社製)を用いて、ランプ高さ15cm、コンベア速度10m/分の条件で、この被覆アルミニウム板を紫外線照射した後、185℃の加熱乾燥条件で90秒間乾燥させて、試験用試料板とした。なお、工業用UVチェッカーUVR-T37(株式会社トプコン製)を用いてUV光量を測定したところ、1回のUV照射量は、1600J/m²であった。このようにして得た試験用試料板について、以下の塗膜試験を実施し、その結果を表1に示した。

【0197】(1)鉛筆試験: JIS K-5600-5-4に準拠し、塗膜表面に傷が残らない最高硬度を表示した。

【0198】(2)メチルエチルケトン(MEK)ラビング試験: メチルエチルケトン(MEK)に湿らせた脱脂綿を使用し、0.098MPaの荷重で塗膜表面をラビングした。この時に塗膜が崩壊するまでに要した往復回数を表示した。

【0199】(3)密着性
JIS K-5600-5-6に準拠し、クロスカットテープ剥離試験を実施した。

評価基準

○: 剥がれなし

△: クロスカット部のいずれかの方向に1.5mm以内の剥がれあり

×: クロスカット部の大部分に剥がれあり

【0200】(4)レタート後密着性

試験用試料板を高湿高圧水蒸気中(130℃)で処理した後、JIS K-5600-5-6に準拠し、クロスカットテープ剥離試験を実施した。

評価基準

○: 剥がれなし

△: クロスカット部のいずれかの方向に1.5mm以内の剥がれあり

×: クロスカット部の大部分に剥がれあり

【0201】(5)加工性

JIS K5600-5-3に記載のデュボン衝撃試験器にて1/2インチロードを使用し、塗膜表面の裏側より500gのおもりを高さ50cmから落下させ、塗膜に生じたクラックを目視で評価した。

評価基準

○: 異常なし

△: 少しクラック発生

×: 全面的にクラック発生

【0202】

【表1】

実施例	材料名	組成物	硬化剤	硬化剤	硬化剤	硬化剤	硬化剤	硬化剤
1	A	PM-2	R684	4H	○	○	50 <	○
2	B	PM-2	MANDA	3H	○	○	50 <	○
3	B	P	M240	4H	○	○	50 <	△
4	C	PM-2	MANDA	2H	○	○	50 <	○
5	A	PM-2	M9050	3H	○	○	20	△
6	D	PM-2	TPGDA	4H <	○	○	50 <	
7	E	PM-2	R604	4H <	○	○	50 <	○
8	B	PM-2	DVE3	2H	○	○	50 <	○
比較例1	H		R684	4H	△	×	50 <	×
比較例2	A		M9050	3H	△	×	50 <	×
比較例3	B		DVE3	2H	△	×	50 <	<

【0203】表1において、「—」は、未添加を表わす。

【0204】＜表1中の化合物の説明＞

PM-2：ヒドロキシエチルアクリレート約1.5モルとリン酸1モルのエステル化物（日本化薬株式会社製の「カヤマーPM-2」）

【0205】R684：ジシクロペンタニルジアクリレート（日本化薬株式会社製の「カヤラッドR-684」）

【0206】MANDA：ヒドロキシビバリン酸エステル変性ネオペンチルグリコールジアクリレート（日本化薬株式会社製の「カヤラッドMANDA」）

【0207】M240：ポリエチレングリコール200ジアクリレート（東亜合成株式会社製の「アロニックスM-240」）

【0208】M9050：ポリエステルアクリレート（東亜合成株式会社製の「アロニックスM-9050」）

【0209】TPGDA：トリプロピレングリコールジアクリレート（化薬サートマー株式会社製の「K-S-TPGDA」）

【0210】R604：ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート（日本化薬株式会社製の「カヤラッドR-604」）

【0211】DVE3：1,3-ビス(2-エチレングリコールジビニルエーテル)（ISP社製の「DVE-3」）

【0212】表1に示した結果から、本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤は、高い硬度の塗膜を形成すると共に、従来公知の組成物から得られる硬化塗膜に比して、優れたレトリット試験後密着性と加工性を示すことが明らかである。

【0213】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化性金属被覆剤によれば、密着性と加工性に優れた硬化塗膜を形成することができる。また、本発明の被覆剤は、活性エネルギー線を照射して硬化させる際に、従来の光開始剤を使用しないため、その硬化塗膜は、臭気が低い、硬化塗膜からの抽出物量が少く、などの特徴を有するので、消費者が直接触れる被覆剤、とりわけ、飲料缶用被覆剤として有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C069 AD08 BB02 BB49 BC12
 4J011 QA03 QA19 QA36 QA39 QA42
 QB12 QB23 QC01 SA01 SA21
 SA31 SA51 SAS2 UA01 WA02
 4J038 DB221 DD171 DE021 DF001
 DG111 DG131 DG261 DG321
 DJ001 FA112 GA03 GA07
 GA08 GA14 NA14 NA12 NA23
 NA27 PA17 PB04 PC02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.